

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ H01L 29/78	(45) 공고일자 1999년02월01일
	(11) 등록번호 특0164614
	(24) 등록일자 1998년09월14일
(21) 출원번호 특1993-007194	(65) 공개번호 특1993-022603
(22) 출원일자 1993년04월28일	(43) 공개일자 1993년11월24일
(30) 우선권 주장 92-136042 1992년04월28일 일본(JP)	
(73) 특허권자 쓰보우치 카즈오	
(72) 발명자 일본국 미야기켄 센다이시 타이하쿠쿠 히토키타 2쵸메 30-38 쓰보우치 카즈오	
	일본국 미야기켄 센다이시 타이하쿠쿠 히토키타 2쵸메 30-38 마스 카즈야
(74) 대리인 일본국 미야기켄 센다이시 타이하쿠쿠 미카미네 1쵸메 3-1-106 신중훈	

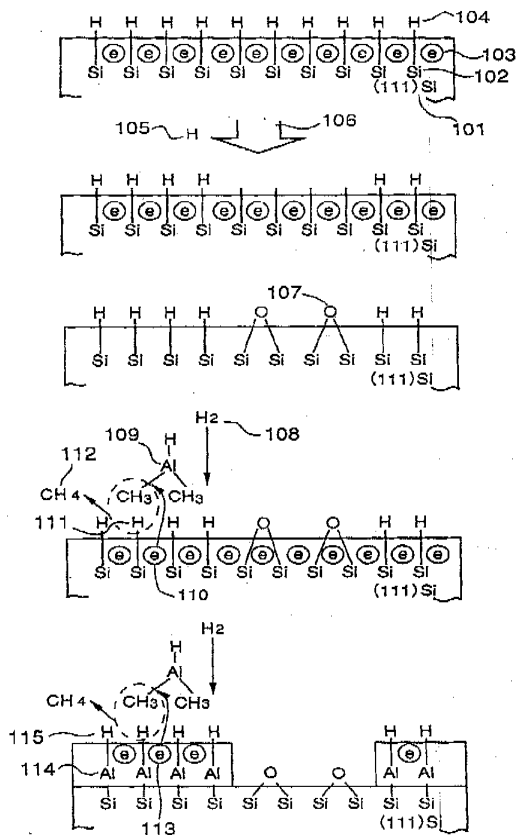
심사관 : 남승희

(54) 박막형성방법

요약

본발명은, 수소원자를 부여하기 위한 표면처리를 행한 기판의 표면에 에너지선을 선택적으로 조사하여 기판의 표면에 조사영역과 비조사영역을 형성하는 공정과, 비조사영역에 선택적으로 박막을 형성하는 공정으로 이루어진 박막형성방법을 제공한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

박막형성방법

[도면의 간단한 설명]

제1a도 내지 제1e도는 본 발명의 바람직한 일실시예에 의한 박막형성공정에 있어서의 기판을 도시하는 개략적인 단면도.

제2a도 및 제2b는 제1a도 내지 제1e도 의 공정에 의해 표면에 선택적으로 알루미늄이 퇴적된 실리콘기판의 예로서, 흑색부분은 전자빔으로 조사된 영역으로 알루미늄이 퇴적되지 않은 것을 나타내는 개략적인 도면.

제3도는 본 발명에 바람직하게 사용될 수 있는 알루미늄퇴적장치를 설명하는 블록도.

제4a도 내지 제4d도는 유기레지스트를 사용하는 종래의 리소그래피공정을 설명하기 위한 기판의 개략적인 단면도.

제5도는 광보조 CVD (photo-assited CVD)에 의한 종래의 박막형성방법을 설명하는 개략적인 단면도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|--------------|--------------|
| 1 : 기판 | 2 : 반응관 |
| 3 : 기판홀더 | 4 : 히터 |
| 5 : 가스혼합기 | 6 : 원료가스기화기 |
| 7 : 게이트밸브 | 8 : 슬로우리이크밸브 |
| 9 : 배기장치 | 10 : 기판반송실 |
| 11, 13 : 밸브 | 401 : 기판 |
| 402 : 박막 | 403 : 유기레지스트 |
| 404 : 레지스트패턴 | 405 : 에너지선 |
| 406 : 레지스트패턴 | 407 : 박막 |
| 408 : 레지스트 | |

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 박막형성방법에 관한 것으로서 특히, 반도체 또는 금속박막을 사용하는 전자디바이스 및 집적 회로등의 전자기기 및 미세가공등의 미세기구를 제조하는 미세가공기술에 유용한 박막형성방법에 관한 것이다.

전자장치 및 집적회로는 초미세구조에 의해 고성능 및 고집적도를 달성하고 있다. 현재, 최소가공치수는 시판의 4M비트 DRAM에서 $0.8\mu\text{m}$ 이다. 실험모델에서 MOSFET 에 대한 게이트길이가 $0.07\mu\text{m}$ 로 보고되어 있다. $0.1\mu\text{m}$ 이하의 미세 가공치수에서는, 전자파간섭 및 터널효과가 현저하게 된다. 새로운 물리적 현상에 의거한 전자디바이스가 기대되고 있다.

전자디바이스 및 집적회로의 보다 미세한 구조를 달성하거나 또는 새로운 물리적 현상에 의거한 전자디바이스를 실현하기 위해서는, $0.1\mu\text{m}$ 이하의 치수차원에서 안정하게 가공할 수 있는 미세가공기술이 확립될 필요가 있다. 미래에 요구되는 가공치수는 $0.1\mu\text{m}$ 이하가 될 것이다. 예를들면, 100\AA 의 폭과 100\AA 의 두께를 가진 금속배선을 \AA 차선의 가공정밀도로 가공하는 것이 요구될 것이다.

이하, 종래의 유기레지스트막을 사용하는 미세가공방법에 대해 제4a도 내지 제4d도를 참조하면서 간단히 설명하고, 또한 미세구조의 달성에 수반되는 문제점을 검토한다.

제4a도에서, 박막(402)은 기판(401)위에 형성된다. 기판(401)은 Si 기판이거나 또는 그위에 SiO_2 가 형성된 Si 웨이퍼이다. 박막(402)은 Al 등의 금속막이거나, BPSG, PSG등의 절연막이다. 박막(402)은 대략 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 또한 유기레지스트(403)가 기판(401)위의 박막(402)에 도포된다. 유기레지스트(403)로서는 AZ1350, PFPR, TSMR, PMMA 등이 잘 알려져 있다. 유기레지스트(403)의 두께는 대략 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 의 범위에 있다. 유기레지스트(403), 박막(402) 및 기판(401)으로 구성된 플레이트를 제4b도에 도시한 바와 같은 자외선 및 전자빔등의 에너지광선(405)으로 조사한다. 에너지선에 대해 레지스트를 선택적으로 노광 시킴으로써 레지스트패턴(404)을 형성한다. 자외선이나 전자빔을 폭 L_1 으로 투영하면, 광이나 전자빔으로 조사된 레지스트의 영역 L_1 이 감광되고, 제4c도에 도시한 바와 같이, 현상액에 레지스트를 침지하여 유기 레지스트 조사영역만을 제거함으로써, 현상된 레지스트, 즉, 레지스트패턴(406)을 형성한다. 상기 설명은 포지티브레지스트에 대한 것이고, 네거티브형 레지스트의 경우는, 현상후에 조사영역에 유기레지스트가 남아 있다. 제4d도에 도시된 바와 같은 다음의 에칭공정에서, 유기레지스트(408)는 마스크로서 작용하여, 레지스트(408)로 피복되지 않는 부분에서의 박막이 에칭제거되어 박막(407)패턴을 형성한다.

제4a도 내지 제4d도에 도시된 종래의 방법에서는, 제4c도의 현상공정에서의 폭 L_2 와 제4d도의 에칭공정에서의 폭 L_3 은 자외선 또는 전자빔(405)의 조사폭 L_1 으로부터 다소 변경된다. 따라서, 예를들면, $0.1\mu\text{m}$ 이하의 충분히 작은 미세폭 L_3 을 달성하는 것이 상당히 어렵다. 즉, 감광성레지스트(403)의 두께가 한정되어 있으므로, 감도와 유기레지스트의 현상특성이 반영된 가공치수 L_2 는 당연히 L_1 과 다르게 되고, 또한 에칭공정에서 박막뿐 아니라 유기레지스트(48)가 에칭되므로 L_3 도 L_2 와 다르게 된다.

상기한 바와 같이, 초미세 LSI 프로세스에 널리 사용되는 종래의 리소그래피에 있어서는, 유기레지스트의 한정된 두께에 의해 가공치수 L_3 를 $0.1\mu\text{m}$ 이하로 달성하는 것이 상당히 어렵다.

본 발명의 목적은 상기 설명한 문제점을 해결하는데 있고, 예를들면, 퇴적에 의해 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 미세폭으로 금속박막이나 반도체박막을 형성하는 박막형성 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 기판의 표면에 수소원자를 부여하는 표면처리를 행한 기판에 에너지선을 선택적으로 조사하여 기판의 표면에 조사영역과 비조사영역을 형성하는 공정과, 비조사영역에 박막을 선택적으로 형성하는 공정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 박막형성방법을 제공하는데 있다.

본 발명에서는, 표면처리는 불산으로 행하는 것이 바람직하고, 에너지선은 전자빔이나 이온빔인 것이 바람직하고, 박막은 알루미늄등의 금속인 것이 바람직하고, 기판은 반도체기판이나 전도성기판인 것이 바람직하고, 박막은 화학기상퇴적법에 의해 형성되는 것이 바람직하고, 화학기상퇴적법은 원료로서 유기금속 화합물로 행하고, 이 유기금속화합물은 수소화알킬알루미늄이고, 특히 수소화디메틸알루미늄인 것이 바람직하다.

본 발명은 가공치수의 하한이 유기레지스트의 두께에 의한다는 사실을 고려하여, 종래의 레지스트마스크 패턴 대신에 원자레지스트로서 단원자층 두께로 수소원자를 이용하는 방법을 제공하는 것이다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다. 제1a도 내지 제1e도는 실리콘기판위의 마스크패턴(이하, 원자레지스트라 한다)으로서 단원자층 상태로 수소원자를 사용하여 제한영역위에만 알루미늄박막을 가공폭 $0.1\mu\text{m}$ 로 종결시켜 형성한 예를 도시한다. '마스크패턴' 이나 '레지스트'라는 용어를 본 실시예에서 사용하고 있지만, 박막은 부분을 패턴이나 레지스트라 칭하는 부분에 선택적으로 형성된다.

제1a도에 도시한 바와 같이, (111) Si 기판(101)의 표면을 화학처리 또는 기타처리에 의해 수소원자를 단원자층으로 종결시키도록 한다. 화학처리로서는, 예를들면, 기판을 묽은 불산용액($\text{HF}/\text{H}_2\text{O} = 1/100$)에 침지하고 초순수로 대략 10분간 세정한다. 제1a도에 도시한 바와 같이, 수소원자로 실리콘표면을 종결시키는 공정은 제4a도 내지 제4d도에 도시한 바와 같은 종래의 레지스트공정에 있어 제4a도의 레지스트파복공정에 대응한다.

제1a도의 공정후에, 기판(101)표면의 제한영역을 전자빔, 이온빔, UV빔등의 에너지선(106)으로 조사한다(제1b도). Si-H 결합에너지(대략 3.08eV 로 보고되어 있음)보다 높은 에너지를 가진 전자빔이나 이온빔으로 조사함으로써, Si-H 결합이 끊어지고, 수소원자(105)가 기판(101)의 표면에서 이탈하여, 실리콘기판의 표면상에 실리콘원자의 자유결합을 부여한다. 제1b도는 종결수소원자(terminating hydrogen atoms) 즉, 원자레지스트를 실리콘표면에 패턴닝하는 공정을 나타낸다. 이 공정은 종래의 레지스트공정에 있어 제4b도에 도시한 노광공정에 대응한다.

제1b도의 공정후에, 실리콘의 자유결합은, 예를들면, 기판(101)을 공기중에 노출함으로써 실리콘의 자유결합이 산화되어, 제1c도에 도시한 바와 같이 산소원자(107)로 자유결합을 종결시킨다. 제1c도의 공정은 종래의 레지스트 공정에 있어 제4c도의 현상공정에 대응한다. 제1b도와 제1c도의 공정은 순차적으로 행하거나, 그렇지 않으면, 2개의 공정을 제1b도의 공정에서 대기중의 산소, 오존 또는 수분을 사용하여 동시에 진행시킬 수도 있다.

다음에, 제1d도와 제1e도의 공정에서 실리콘기판표면의 수소종결영역에서만 박막으로 알루미늄을 퇴적한다.

상기 공정의 알루미늄퇴적은 화학적 기상법, 예를들면, 미국특허공보 제 5,179,042호에 본 발명의 발명자에 의해 개시된 방법을 사용하여 행하는 것이 바람직하다.

원료가스로서는, 수소화디메틸알루미늄 $[(\text{CH}_3)_2\text{AlH}]$, 이하 DMAH 라 한다]등의 유기금속과 수소(H_2)를 사용한다. 상기 미국특허공보에 상세히 기재되어 있는 바와 같이, 기판온도가 $200\sim 350^\circ\text{C}$ 이고 전압력이 $0.1\sim 5\text{torr}$ 인 상태에서 DMAH 및 H_2 를 사용하여 수소종결된 표면위에만 단결정 알루미늄을 퇴적한다.

제1a도 내지 제1e도 에 도시된 공정의 실시예를 상기와 같이 요약한다. 본 발명의 중요한 점은 종결수소원자층이 단원자층의 두께를 가지는 것이다. 이에 의해, 종래의 대략 $0.1\mu\text{m}$ 이상의 두께를 가지는 유기레지스트로 부여된 가공분해능과 비교하여 본 발명을 박막형성에 있어 가공분해능이 향상된다. 따라서, 미세한 알루미늄박막패턴으로서, 폭이 대략 100\AA , 두께가 대략 50\AA 이고 길이가 대략 1000\AA 인 알루미늄배선을 제1a도 내지 제1e도의 공정에 의해 실리콘기판의 표면에 형성할 수 있다.

상기 언급한 본 발명자의 미국특허에 있어서는, 실리콘표면을 노광시키기 위한 SiO_2 의 개구부를 갖고, 열산화 SiO_2 층을 가지는 기판인 실리콘웨이퍼상에 화학적 기상성장법(CVD)에 의해 DMAH($(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$) 및 H_2 으로 알루미늄의 박막형성에 대해 상세히 설명한다. 즉, 기판을 불산용액($\text{HF}/\text{H}_2\text{O} = 1:100$)에 침지하고 순수로 세정한 후, 저압 CVD 로 알루미늄을 증착시킴으로서 SiO_2 개구부에만 선택적으로 알루미늄이 증착된다. 또한 이 명세서에는, SiO_2 (이하 설명하는 비전자공여성 물질)등의 절연물질의 두께는 대략 500\AA 이상이 된다고 기재되어 있다.

한편, 본 발명에서는, 실리콘의 자유결합은 제1c도의 공정에서 산소원자(107)에 의해 종결된다. 제1c도에

" O

Si Si "

도시한 바와 같이 산소와 실리콘원자간의 결합상태 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 는, 간단하게 보이지 않지만, 산화상태로 생각할 수 있으며, 산화층은 단원자층, 몇 개의 원자층 정도의 극히 작은 두께, 즉, $3\text{\AA}\sim 20\text{\AA}$ 을 가진다. 즉, 본 발명의 특징은, 단원자층 두께의 수소층 및 실리콘표면위에 1개내지 수개의 원자층두께의 산화실리콘층을 종결시킴으로써 알루미늄이 선택적으로 패턴화하는데 있다.

물론, 제1a도 내지 제1e도의 공정에서, 처리되지 않은 시판의 실리콘 웨이퍼가 기판으로서 사용되고, 또

한 알루미늄박막은 제1e도 에 도시한 바와 같이 최종적으로 패턴화된다. 제1a도 내지 제1e도의 공정에서는, 종래의 유기레지스트가 사용되지 않는 것이 본 발명의 특징이다.

박막형성기술로서 종래의 광보조 CVD 및 레이저 CVD 에 있어서는, 소정의 박막은 광이나 레이저빔등의 에너지광으로 조사된 부분에서만 기판위에 퇴적된다. 이와 같은 공정에서는, 제5도에 도시한 바와 같이, 예를들면, 소정의 박막을 구성하는 원소를 함유하는 원료가스는 기판(51)의 표면위에 공급되고, 동시에 결정된 영역(제5도에서 L_{51} 로 표시된 영역)만을 자외선이나 레이저빔등의 에너지광선(55)으로 조사하여 조사 부분에만 소정의 박막(52)을 형성한다. 그러나, 이 공정에서, 광조사에 의해 가스상으로 기판위에서 반응을 일으키고, 이에 의해 박막의 실제의 퇴적영역을 조사영역(L_{51})보다 필연적으로 크게 한다(제5도에서 L_{52} 로 표시됨). 따라서, 원료가스(57)가 가스상의 조사에 의해 기판표면위에서 반응성 분자종으로 분해하거나 반응하여 L_{51} 영역의 외부로 확산하고, 조사영역(L_{51})의 외부에서 박막퇴적반응을 회피시킬 수단이 발견되지 않기 때문에, 박막을 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 폭으로 퇴적하는 것이 불가능하다. 본 발명의 제1a도 내지 제1e도의 공정에서, 패턴영역(수소종결영역과 산소종결영역)은 명확하게 구별되고 퇴적은 표면반응(예를들면 DMAH 및 H_2 로부터의 알루미늄퇴적)에 의해서만 발생되고, 이에 의해 박막이 $0.1\mu\text{m}$ 의 폭으로 퇴적될 수 있다.

제1a도 내지 제1e도의 공정에 대한 개요 및 특징을 상기에서 설명하였다. 이 공정의 구체적인 수단에 대해서 이하 상세히 설명한다.

제1a도에서 실리콘표면위에 수소단원자층에 의한 종결은 화학약품으로 처리함으로써 달성될 수 있다. 실리콘웨이퍼를 공지의 세정액(예를들면, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$)으로 세정하고, 순수로 세정한 다음 묽은 HF용액에 침지하고 순수로 세정하여 실리콘표면을 단원자층의 수소원자로 종결한다. 표면의 수소종결은 FT-IR 스펙트로미터에 의한 적외선스펙트럼측정이나 STM 에 의한 관측으로 확인된다. 세정시에, 실리콘표면의 수소종결을 위해 순수대신 온수를 사용할 수도 있다.

또한, 실리콘표면종결수소는 자발적인 산화막을 형성함 없이 대기중에서 대략 1~2시간동안 안정하게 존재할 수 있다는 것 역시 중요한 점이다. 초고진공에서, 종결수소는 실리콘표면상에서 대략 5~10시간동안 안정적으로 존재한다. 실리콘표면의 수소원자종결은 실리콘을 사용하는 초 LSI 프로세스 및 표면과학분야에서 잘 알려져 있다.

본 발명에서, 실리콘웨이퍼를 다음의 공정으로 화학처리한다.

a) NH_4OH , H_2O_2 , H_2O 의 혼합용액에 의한 처리;

수세(1); $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1/100)용액에 의한 처리; 수세(2),

또는,

b) $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4/1)용액에 의한 처리; 수세(1);

$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1/100)용액에 의한 처리; 수세(2)

상기 수세(2)는 0~30분동안 행하는 것이 바람직하고, 5~15분동안 행하는 것은 더욱 바람직하다. 본 발명의 적용시에 처리용액의 조성, 세정시간 및 처리순서는, 실리콘표면이 수소원자로 종결시킬 수 있는 조건인 경우에는 상기와 상이하어도 된다.

실리콘표면을 수소원자에 의해 단원자층두께로 종결하는 다른 방법으로서, 상기 화학적처리이외에, 예를들면, 실리콘은 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 10^{-10}Torr 이하의 초고진공하에서 열처리된 다음, 원자상태의 수소를 실리콘표면에 공급하여 실리콘표면을 수소로 종결시키는 방법이 있다.

상기한 바와 같은 실리콘표면상의 수소단원자층이 본 발명의 원자레지스트이다. 이것은 원자층레지스트로 칭한다. 원자층레지스트는 이상적으로 단원자층의 두께를 가지지만, 2이상의 원자층두께를 가질 수 있고, 또한 단원자층 및 복수의 원자층이 웨이퍼표면상에 혼합해서 존재할 수도 있다.

실리콘표면의 수소종결에 대해서는, 대기중의 화학처리공정은 초고진공열처리 및 후속하는 원자상태의 수소공급과 같은 공정보다 간단하기 때문에 보다 바람직하다.

제1a도는 기판(101)이 (111) Si 인 경우를 도시한 것이다. 그러나, 제1a도 내지 제1e도의 공정원리는, (100)Si, (110)Si, 다른 면 방위를 가지는 실리콘기판 및 오프각도(off-angle)를 가지는 기판등의 경우, 변경되지 않는다. 오프각을 가지는 기판의 경우, 실리콘표면상의 원자레벨의 단차 밀도가 증가하므로, 대략 ± 0.5 이하의 오프각을 가지는 소위 저스트기판(just substrate)만이 제1a도 내지 제1e도의 공정으로 얻은 알루미늄박막의 품질을 높게 해준다.

제1b도는 실리콘표면상에 종결수소원자의 패턴을 형성하는 공정을 설명한다. 전자빔, 이온빔, 자외선등(제1b도의 (106))을 기판표면에 조사하여 원자레지스트를 노광한다. 빔(106)의 에너지가 Si-H결합(대략 3eV 로 보고 되어 있음)의 결합에너지보다 크면, Si-H 결합이 끊어져서 Si 표면으로부터 수소원자(105)가 이탈하여 실리콘원자의 자유결합을 부여한다. 사용된 빔(106)으로는 특히 상기한 바와 같이 전자빔, 이온빔, 자외선이 있다. 대략 25KV 이상의 전압을 가속함으로써 형성된 전자빔은 수소를 분해하여 제1c도 내지 제1e도의 공정을 실현한다. 예를들면, 대략 25KV 또는 50KV 의 전압을 가속하여 5pA~5000pA의 빔전류에서 $80\text{\AA} \sim 1\mu\text{m}$ 의 전자빔 직경을 가지는 전자빔을 사용할 수 있다.

대략 5×10^{15} (전자/ cm^2)이상의 전자빔의 조사량에 의해 제1a도 내지 제1e도의 공정을 실행할 수 있다. 대략 5×10^{16} (전자/ cm^2)이상의 조사량이 바람직하게 필요하다.

제1b도에서, 종결수소원자의 제거가 요망되는 영역을 동시에 조사하기 위해 전자빔을 투영한다. 전자빔은

제1b도에 도시한 바와 같이 소정패턴에서 동시에 투영되거나 또는 미세빔형태로 소정부분을 주사하게 한다. 이와 같은 조사시에, 기판은 특정한 가열수단에 의해 가열되지 않는다. 실리콘기판위의 종결수소는 Si-H 위치에서는 대략 410°C에서 이탈되고, Si-H₂ 위에서는 대략 535°C에서 이탈되는 것이 보고 되어 있다 [Liehr et al.: Ext. Abs. of the 22nd(1990) International Conference on Solid State Devices and Materials, Senda, 1990. pp. 1099-1112].

제1b도의 공정에서, 기판을 가열하면서 전자빔(106)등으로 조사하는 경우, 종결수소는 실온에서의 경우와 비교해서 전자빔의 적은 조사량으로 방출될 수 있다. 예를들면, 대략 200°C 로 가열된 기판을 사용하여 직경이 0.6 μ m 인 25KV 의 전자빔을 조사량 1×10^{-13} 전자/cm² 으로 조사함으로써, 제1b도의 공정을 행할 경우, 알루미늄박막은 제1c도 내지 제1e도의 공정을 통해 비조사부분에서만 형성된다.

제1a도의 공정을 화학처리로 행하고, 제1b도의 공정을 전자빔조사로 행할 경우, 기판(101)은 제1b도의 공정에서 대해 대기를 통해 장치로 인도된다. 예를들면, 제1b도의 공정에서 시판의 전자빔노광장치를 사용할 경우, 제1a도의 공정후의 기판(101)은 대기를 통해 전자빔노광장치의 노광챔버(진공으로 유지된)로 반송된다. 전자빔으로 조사하기 위한 진공챔버의 진공도가 대략 1×10^{-4} Torr 이하일 때, 제1a도 내지 제1e도의 공정에 아무런 어려움이 없다. 기판(101)을 전자빔조사로 가열할 경우는, 진공도는 1×10^{-6} Torr 이하인 것이 바람직하다. 1×10^{-6} Torr 이상에서는, 제1a도 내지 제1e도의 공정에서 알루미늄은 전자빔으로 조사한 부분에는 퇴적되지 않지만, 알루미늄은 비조사부분에는 증착된다. 그러나, 이 압력에서 증착된 알루미늄막의 품질은 불량하다. 예를들면, 제1b도의 공정에 대해서는, 전자빔조사를 200°C 로 1×10^{-6} Torr 이하(예를들면, 1×10^{-7} Torr)[공정 A]에서 행하거나 또는 전자빔조사를 200°C 로 1×10^{-6} Torr 이상(예를들면, 1×10^{-5} Torr)[공정 B]에서 행하고, 제1a도, 제1c도, 제1d도 및 제1e도의 공정은 각각 동일한 방법으로 행할 경우, 공정 A에서 형성된 알루미늄박막은 단결정이나, 공정 B에서 형성된 알루미늄박막은 표면형태가 불량하고, X선회절의 록킹커브의 1/2폭 값은, 알루미늄박막이 단결정이어도, 만족스럽지 않다.

제1b도의 공정에 유용한 빔(104)(에너지선)으로서는 상기 전자빔이외에 O₂⁺, O⁻, N₂⁺, Ar⁺ 등의 이온빔을 사용할 수 있다. 또한, Xe, Kr, He, Ne 등의 이온빔을 사용할 수도 있다. O₂⁺ 이온빔을 사용하는 경우, 제1c도 내지 제1e도의 공정을 통해 대략 0.5KV 이상의 가속전압에서 실리콘기판(101)위의 표면수소를 제거하고 기판을 처리함으로써, 비조사영역위에 선택적으로 알루미늄박막을 형성할 수 있다. 가속전압은 3KV 이상이 바람직하다. O₂⁺ 이온빔의 조사량은 대략 1×10^{13} ion/cm² 이상이다. 기판(101)을 O₂⁺ 이온빔조사로 가열한 경우, 표면수소제거를 위한 이온빔조사량은 대략 5×10^{11} ion/cm² 이상이 요망된다. O₂⁺ 이온빔을 조사함으로써 조사부분에서의 수소원자는 제1b도에 도시된 바와 같이 제거되고, 또한 수소원자조사후의 표면실리콘원자는 제1c도에 도시된 바와 같이 산소로 종결되어 있다. Ar⁺, He⁺, Ne⁺, Kr⁺ 및 N₂⁺ 등의 다른 종류의 이온빔으로 조사한 경우, 수소원자는 제1b도에 도시한 바와 같이 제거되어 전자빔의 경우에서와 마찬가지로 대기중의 산소나 수분이 존재하지 않는 상태에서 실리콘의 자유결합만을 형성한다.

제1b도의 공정에서는, 파장이 4000Å 이하인 자외선을 또한 사용할 수 있다. 예를들면, I-라인트랩퍼(파장: 365nm), 시판의 투영정렬기등이 유용하다. 또한, KrF(파장: 248nm) 또는 ArF(파장: 193nm)를 사용하는 엑시머레이저스텝퍼를 유용하게 사용할 수 있다. 또한, SOR 광선(싱크로트론조사광)을 사용할 수도 있다.

제1b도의 처리후에, 기판(101)을 제1c도에 도시한 바와 같이 공기중에 노출하여, 종결수소원자가 제거되어 있는 위치에서 표면실리콘원자에 산소원자를 결합한다. 산소원자와의 종결합은 극히 얇은 두께를 가진다. 즉, 단원자층두께 또는 수개의 원자층두께를 가진다. 따라서, 수소종결영역 및 산소종결영역이 제1b도와 제1c도의 공정에서 형성된다.

제1a도 내지 제1e도에 도시된 공정은 레지스트로서 종결수소를 단원자층두께로 형성한다. 따라서, 기판표면에서의 분해능은 원자크기 레벨로 된다.

제1c도의 공정에서, 기판(101)을 대기대신 산소나 오존에 노출한다. 또는, 제1b도와 제1c도의 공정은 산소 또는 오존이 도입되어 진공하에 전자빔이나 이온빔으로 조사시킴으로써, 하나의 공정으로 행할 수도 있다.

제1b도의 공정에서, Cl₂, CCl₄, CF₄ 등의 염소형 가스나 불소형가스를 진공에 도입하면 종결수소원자를 제거하기 위한 이온빔조사나 전자빔조사의 요구되는 조사량을 감소시킬 수 있다.

제1d도와 제1e도의 공정에서, 알루미늄은 제1c도 의 공정에서 처리된 기판의 수소종결부분에서만 퇴적된다.

알루미늄퇴적법으로는 상기 미국특허공보 제 5,179,042호에 본 발명의 발명자가 개시한 바와 같이 DMAH((CH₃)₂AlH) 및 H₂를 사용하는 화학기상성장방법이 바람직하다. DMAH(109) 및 H₂(108)를 사용하는 화학기상성장법에서는, 실리콘상의 알루미늄퇴적의 반응은 다음 3가지 요인에 따른다. 즉, ① 표면에 존재하는 자유전자(110)의 표면반응에 대한 촉매분포, ② 실리콘표면상의 종결수소(111), ③ 표면상의 종결수소(111)와 DMAH 분자내의 메틸기(CH₃)와의 선택적 반응에 의한 메탄(CH₄)의 형성등이 있다. 제1d도와 제1e도에 도시한 바와 같이, 알루미늄(114)은 상기 3가지 요건이 모두 만족되는 수소종결표면에 퇴적된다. 알루미늄퇴적후에, DMAH 의 수소원자(H)는 종결수소(115)로서 존재하게 된다. 알루미늄은 자유전자(113)를 가지므로, 제1d도와 제1e도의 공정이 자발적으로 진행된다.

알루미늄퇴적반응은 수소원자로 종결되는 영역에서는 발생하지 않는다. 예를들면, 표면위에 종결수소가

존재하지 않으므로 전자빔(106)이 조사된 영역에서는 발생하지 않는다.

알루미늄퇴적영역에 대해 이하 검토한다. DMAH와 H_2 로부터의 알루미늄퇴적반응은 알루미늄표면에 종결수소원자를 끊임없이 생성한다. 따라서, 제1d도와 제1e도의 공정에서 알루미늄퇴적은 산소종결영역에 확대되지 않고, 따라서 산소종결표면이 단원자두께나 수개의 원자두께이더라도 알루미늄은 수소종결표면에서만 퇴적된다.

실리콘표면위의 종결수소원자는 규칙적으로 배열되어 있으므로, 제1a도 내지 제1e도의 공정에 의해 부여된 수소종결영역위에 형성된 알루미늄막은 상기 미국특허공보에서 설명하는 바와 같이 단결정이다.

제1d도와 제1e도의 공정에서, 알루미늄의 퇴적조건은, 전체압이 10^{-3} Torr~760Torr 정도이고, DMAH 분압이 전체압에 대해 대략 $1.5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ 배이고, 퇴적온도가 200°C~450°C 인 것이 더욱 바람직하고, 또한 전체압이 0.1Torr~5Torr 정도이고, DMAH 분압이 전체압에 대해 $1 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ 배이고, 퇴적온도가 200~350°C 인 것이 더욱 바람직하다.

원료가스로서, 상기 DMAH와 H_2 대신에 MMHA($(CH_3)_2AlH_2$)와 H_2 를 사용할 수 있다. DMAH와 MMAH를 조합해서 사용할 수도 있다. MMAH의 증기압은 바람직하지 않게 낮으므로, DMAH를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, SiH_4 , Si_2H_6 , $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl 또는 $SiCl_4$ 를 가스상 알루미늄화합물과 동시에 공급할 경우, 10⁻³% 내지 2%의 농도로 실리콘을 함유하는 Al-Si는 수소종결표면에서만 형성될 수 있다.

이하, 제1d도와 제1e도의 퇴적공정에 대해 상세히 설명한다.

제3도는 본 발명의 막형성공정에 적용할 수 있는 퇴적막형성장치의 예를 개략적으로 도시한 것이다.

기판(1)은 Al막이나 Al-Si 막을 형성하는 기판이다. 기판(1)은, 퇴적막형성을 위해 실질적으로 폐쇄된 공간을 구성하는 반응관(2)의 내부에 설치된 기판홀더(3)위에 놓는다. 반응관(2)은 석영으로 만드는 것이 바람직하나, 금속으로도 만들어도 된다. 반응관이 금속제 일 경우는 반응과능 냉각해두는 것이 바람직하다. 기판홀더(3)는 금속제이며, 기판홀더에 놓인 기판을 가열하기 위해 히터(4)가 설치되어 있다. 기판의 온도 또는 히터(4)의 가열온도를 조절함으로써 제어한다.

가스공급장치는 하기와 같이 구성되어 있다. 즉, 가스혼합기(5)가 제 1 원료가스를 제 2 원료가스와 혼합해서 얻어진 가스혼합물을 반응관(2)에 공급한다. 원료가스증발기(6)는 제 1 원료가스로서 유기금속화합물을 증발시킨다. 본 발명에서 사용된 유기금속화합물을 실온에서 액체이므로, 액체유기금속화합물을 통해 반응가스를 통과시켜 포화증기를 형성하고, 이 포화증기를 가스혼합기(5)내로 도입한다.

배기장치는 하기와 같이 구성되어 있다. 예를들면, 퇴적막형성전에 반응관(2)의 배기시에, 다량의 감압배기를 행할때에 게이트밸브(7)를 개방한다. 소량의 배기, 예를들면, 퇴적막형성시에 반응관(2)의 내압을 조절하기 위해 소량의 감압배기를 행할때에, 슬로우리이크밸브(8)를 개방한다. 배기장치(9)는 터보분자펌프 등의 배기펌프로 이루어진다.

기판(1)의 반응장치도 하기와 같이 구성되어 있다. 퇴적막형성전후에서 기판을 기판반송실(10)내에 놓아둔다. 기판반송실은 터보분자펌프 등의 배기펌프로 이루어진 배기장치에 연결된 밸브(11)를 개방함으로써 배기된다. 밸브(13)는 기판(1)이 반응실과 반응공간 사이에서 이동된 경우에만 밸브(13)가 개방된다.

반응관(2)의 주변에는 플라즈마를 생성할 수 있는 플라즈마생성수단으로서, 전극(16), (16a), (16b)이 설치되어 있다. 이 전극에 AC 전원(14)이 접속되어 있다.

제3도에 도시한 바와 같이, 제 1 원료가스를 생성하는 원료가스기화기(가스생성실)(6)에서, 실온에서 유지되고 있는 액체상의 DMAH에 대한 반응가스로서, 수소, 아르곤, 기타 불활성가스로 버블링(bubbling)을 행하고 기체상의 DMAH를 생성하고, 생성된 기체상 DMAH를 혼합기(5)에 도입한다. 다른 가스상반응제로서 수소는 다른 통로를 통해 혼합기(5)로 도입된다. 가스의 유량을 각각 제어하여 부분압력을 소정의 레벨로 유지한다.

제 1 원료가스는 MMAH₂ 이어도 된다. 그러나, DMAH가 쉽게 1Torr의 증기압을 부여하므로 보다 바람직하다. DMAH와 MMAH₂를 조합하여 사용하여도 된다.

Al-Si 막을 형성하기 위한 제 2 원료가스로서 실리콘함유가스로는, Si_2H_6 , SiH_4 , Si_3H_8 , $Si(CH_3)_4$, $SiCl_4$, SiH_2Cl_2 및 SiH_3Cl 이 있다. 이들중에서 Si_2H_6 은 200~300°C 의 저온에서 분해할 수 있으므로 가장 적합하다. 수소 또는 아르곤으로 희석한 Si_2H_6 등은, DMAH와는 다른 루트를 통해 혼합기(5)에 도입된 다음에 반응관(2)으로 도입된다.

Al을 퇴적하기 위해 DMAH와 H_2 를 함유하는 기체상혼합물, 또는 Al-Si를 퇴적하기 위해 DMAH, Si_2H_6 및 H_2 를 함유하는 기체상혼합물은, DMAH의 해리온도보다 높지만, 450°C 이하에서 가열된 기판(1)에 공급된다. 이에 의해, 수소종결부분에 대해서만 Al이나 Al-Si가 퇴적되어 제2b도에 도시한 바와 같은 Al이나 Al-Si의 연속막을 형성한다.

증착시에 기판의 온도는 상기한 바와 같이 알루미늄을 함유한 원료가스의 분해온도보다 높고 450°C 이하의 온도가 바람직하다. 특히, 기판온도는 200~450°C가 바람직하다. 이런 온도조건하에서, 알루미늄은 반응용기의 내압이 10^{-3} ~760Torr 이고, DMAH의 부분압이 반응용기내압의 $1.5 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-3}$ 배인 상태에서 수소종결표면에 퇴적된다. 보다 바람직하게는 전체압이 0.01~5Torr 이고 200~350°C에서 수소종결부분에 대해서만 탄소가 함유되지 않은 단결정알루미늄을 증착시킬 수 있다.

제1a도 내지 제1e도의 공정에 대하여 설명하였다.

제1b도의 공정에서, 실리콘표면위의 종결수소는 한 개의 수소원자나 수개의 수소원자마다 STM팁에 의해

제거할 수도 있다. STM을 사용한 경우, 2개이상의 STM 팁을 사용하여 동시에 제거되는 수소원자의 수를 증가시키는 것이 바람직하다.

현재의 기술수준으로는, 전자빔은 전기적으로 쉽게 주사될 수 있다.

현재의 기술수준으로, 전자빔은 대략 80\AA 로 쉽게 폭이 좁아질 수 있고, 따라서 폭 $0.1\mu\text{m}$ 이하에서 알루미늄라인이나 알루미늄라인 및 공간을 형성하는데 전자빔을 바람직하게 사용한다. 대략 빔직경이 $1\mu\text{m}$ 인 O_2^+ 나 Ar^+ 이온은 대략 $1.5\mu\text{m}$ 의 알루미늄라인과 공간을 형성할 수 있다.

제1a도 내지 제1e도에서 대기의 영향에 대해 연구조사하였다. 제1a도에서 종결수소원자는 대기중에서 화학처리함으로서 형성된다. 처리된 기판은 공기를 통해 반송된 다음, 전자빔노광장치의 진공상태에서 전자빔을 투영한다. 기판은 다시 대기를 통해 반송되고, 기판위에 CVD 장치에 의해 알루미늄을 퇴적한다. 기판이 대기를 통해 수 회 반송된 경우에도, 알루미늄은 수소종결표면에서만 퇴적된다. 이것이 본 발명의 특징이다. 물론, 모든 공정을 진공 또는 공기가 없는 질소분위기에서 실행할 수 있고, 또는 제1c도의 공정을 공기가 없는 산소나 오존대기에서 행할 수도 있다. 본 발명은, 표면상의 단원자층두께의 종결수소를 사용하여 대기중에 반송하는 간단한 방법에 의해 알루미늄배선을 $0.1\mu\text{m}$ 이하, 대략 100\AA 로 형성될 수 있다. 이것은 본 발명의 큰 특징이다.

DMAH 및 수소를 사용하여 실리콘표면상의 선택적인 알루미늄성장은 다음 3가지 요소에 의한다. 즉, ① 표면반응을 위한 표면상의 자유전자의 촉매작용(즉, 표면반응에 기여할 수 있는 자유전자를 가진 전자공여성기판을 사용함), ② 실리콘표면상의 종결수소원자, ③ 표면위의 종결수소와 메틸기(CH_3)와의 선택적인 반응에 의해 메탄(CH_4)의 형성.

본 발명은 실리콘표면상에 미세알루미늄패턴을 형성하는 방법을 제공함과 동시에 상기 설명한 형성메커니즘을 실험적으로 증명한다.

이하, 본 발명을 실시예와 관련하여 상세히 설명하나, 본 발명이 이들 실시예로 한정된 것은 아니다.

실시예의 이해를 쉽게 하기 위해, 각각의 실시예를 설명하기전에 실시예의 개요를 설명하면 다음과 같다.

[실시예의 개요]

실시예 1 : 전자빔을 사용하는 기본적인 실시예이고,

실시예 2 : 실시예 1의 세정시간을 변경하였고,

실시예 3 : 실시예 1의 전자빔조사량을 변경하였고,

실시예 4 : 실시예 3에서 기판을 가열하면서 전자빔을 조사하였고,

실시예 5 : 실시예 1에서 전자빔조사분위기로서 산소와 오존을 사용하였고,

실시예 6 : 실시예 1의 퇴적조건을 변경하였고,

실시예 7 : 실시예 1~6에서 기판의 재료를 변경하였고,

실시예 8 : 실시예 1~7에서 초고진공의 조건하에 가열하고 원자수소를 공급함으로써 수소종결을 행하였고,

실시예 9 : O_2 이온이외의 전자빔을 사용하는 예이고,

실시예 10 : 실시예 9의 세정시간을 변경하였고,

실시예 11 : 실시예 9의 전자빔조사량을 변경하였고,

실시예 12 : 실시예 11에서 기판을 가열하면서 전자빔을 조사하였고,

실시예 13 : 실시예 9에서 전자빔조사분위기로서 산소와 오존을 사용하였고,

실시예 14 : 실시예 9의 퇴적조건을 변경하였고,

실시예 15 : 실시예 9~14에서 기판재료를 변경하였고,

실시예 16 : 실시예 9~15에서 초고진공의 조건하에 가열하고 원자수소를 공급함으로써 수소종결을 행하였고,

실시예 17 : 전자빔(O_2 이온)을 사용하는 예이고,

실시예 18 : 실시예 17에서 세정시간을 변경하였고,

실시예 19 : 실시예 17에서 전자빔조사량을 변경하였고,

실시예 20 : 실시예 19에서 기판을 가열하면서 전자빔을 조사하였고,

실시예 21 : 실시예 17의 퇴적조건을 변경하였고,

실시예 22 : 실시예 17~21에서 기판의 재료를 변경하였고,

실시예 23 : 실시예 17~22에서 초고진공의 조건하에 가열하고 원자수소를 공급함으로써 수소종결을 행하였다.

[실시예 1]

제1a도 내지 제1e도의 공정에서, 다음 조건하에 실리콘기판위에 알루미늄을 증착시킨다.

기판은 $1\sim 2\Omega\text{cm}$ 의 고유저항을 지니는 n형(111)Si 이었다.

실리콘기판의 표면을 제1a도에 도시한 바와 같이 하기①~④의 공정에 의해 화학처리를 함으로써 수소로 종결하였다.

- ① $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1:4) 혼합물에 의한 세정,
- ② 순수로 세정,
- ③ $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ (1:100) 혼합물에 1분간 침지
- ④ 순수로 10분간 세정

다음에, 기판을 대기중에서 반송하고, 진공상태에서 기판표면의 일부를 전자빔으로 조사하였다. 전자빔의 가속전압은 25KV 이었고, 전자빔조사량은 5×10^{17} 전자/ cm^2 이었다.

전자빔조사후, 기판을 대기를 통해 알루미늄퇴적장치로 반송하였다. 원료로서 수소 및 $\text{DMAH}[(\text{CH}_3)_2\text{AlH}]$ 를 사용하였다. 전체압이 1.2Torr 이고, DMAH 의 부분압이 전체압의 1×10^{-3} 배이고, 퇴적온도가 270°C 이고, 퇴적시간이 5분인 조건하에 알루미늄을 퇴적하였다.

제2a도와 제2b도는 알루미늄표면의 현미경사진을 개략적으로 도시한다. 제2a도는 블록패턴을 도시하고, 제2b도는 선과 공간으로된 패턴(line-and-space pattern)을 도시한다. 흑색부분(20)은 전자빔으로 조사된 영역이고 이 영역위에 알루미늄이 퇴적되어 있지 않다. 백색부분위에는 알루미늄이 퇴적되어 있다. 이에 의해, 전자빔조사부분위에는 알루미늄이 퇴적되지 않지만, 비조사부분위에는 퇴적되어 있는 것을 명확히 확인할 수 있다. 제2a도에서, L_{21} 은 대략 $2\mu\text{m}$ 이고, L_{22} 는 $1\mu\text{m}$ 이고, L_{23} 는 $0.5\mu\text{m}$ 이고, 알루미늄이 퇴적되지 않은 영역은 마찬가지로 형상으로 형성된다.

알루미늄막의 조성을 광전자분광법으로 평가한 바, 탄소 및 산소의 함량은 검출한계(사용장치에 대해 0.1%)이하임이 발견하였다. 알루미늄막의 결정도를 X선회절법 및 RHEED(고속전자선 전자회절)로 평가한바, 막은 단결정(100)알루미늄으로 발견하였다.

[실시에 2]

제1a도의 공정에서 침지[③: $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ (1:100)혼합물에서 1분간 침지]한후, 순수에 의한 세정시간을 0분, 1분, 5분, 10분, 20분 및 60분으로 한 것을 제외한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정으로 행하였다.

상기 어느경우에도, 전자빔으로 조사된 부분에 알루미늄이 퇴적되지 않았고, 실시예 1에서와 같이 전자빔으로 조사되지 않은 부분에만 알루미늄이 퇴적되었다. 그러나, 상기 어느 경우에도 모든 알루미늄이 단결정이었지만, 퇴적된 알루미늄막의 품질은 동일하지 않았다. X선회절법에 의한 록킹커브의 $1/2$ 폭값의 평가 결과로서, 10분간 수세한 경우의 알루미늄막이 가장 작은 록킹커브의 $1/2$ 폭값을 나타내었고, 높은 결정성을 가진다. 가장 작은 $1/2$ 폭값은, 사용된 장치의 $1/2$ 폭의 검출한계와 거의 같은 0.2° 정도이었다.

[실시에 3]

전자빔의 가속전압과 조사량을 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정으로 행하였다. 전자빔의 가속전압을 1KV , 5KV , 10KV , 25KV 또는 50KV 로 조정하였고, 전자빔의 조사량은 다음과 같다.

1×10^{12} 전자/ cm^2 , 5×10^{12} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{13} 전자/ cm^2 , 5×10^{13} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{14} 전자/ cm^2 , 5×10^{14} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{15} 전자/ cm^2 , 5×10^{15} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{16} 전자/ cm^2 , 1.5×10^{16} 전자/ cm^2 ,
 3×10^{16} 전자/ cm^2 , 5×10^{16} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{17} 전자/ cm^2 , 5×10^{17} 전자/ cm^2 , 또는
 1×10^{18} 전자/ cm^2 .

가속전압에 관계없이 다음의 결과를 얻었다.

전자빔조사량이 5×10^{15} 전자/ cm^2 이상인 때에, 알루미늄은 실시예 1과 같이 조사영역에는 퇴적되지 않았고 비조사영역에는 퇴적되었다. 전자빔의 조사량이 1×10^{15} 전자/ cm^2 이상 3×10^{16} 전자/ cm^2 이하인 때에는 알루미늄은 조사영역에는 퇴적되지 않았지만, 알루미늄핵의 형성이 전자현미경으로 관찰되었다. 전자빔의 조사량이 3×10^{16} 전자/ cm^2 이상인 때에는 알루미늄핵의 형성이 관찰되지 않았다.

[실시에 4]

기판가열의 가열온도조건이 가열하지 않음, 100°C , 200°C , 300°C , 400°C 또는 450°C 인 것을 제외하고는

실시에 3과 동일하였다.

제2a도와 제2b도에 도시한 바와 같이, 조사된 부분에서의 알루미늄퇴적을 비조사부분에서의 알루미늄퇴적 과 명확하게 구분하기 위하여, 특정한 양 이상의 전자빔을 실시예 3에 나타난 바와 같이 조사하지 않으면 안되었다. 이 조사량은 임계전자빔의 조사량으로 칭한다. 실시예 3에서는, 임계전자빔의 조사량은 대략 5×10^{15} 전자/ cm^2 이상였다. 기판을 가열하면서 전자빔을 조사할 경우, 임계전자빔의 조사량은 낮게 되었다.

기판온도 300°C 에서 전자빔을 조사할때에, 임계전자빔의 조사량은 대략 1×10^{13} 전자/ cm^2 이었다.

기판온도 400°C 에서, 임계전자빔조사량은 대략 1×10^{13} 전자/ cm^2 이었고, 비조사부분에 퇴적된 알루미늄막의 품질은 저하하였고, 알루미늄이 단결정이고 어떤 경우에는 알루미늄이 다결정인 경우에도, X선의 록킹 커브의 $\frac{1}{2}$ 폭값은 감소되었다.

기판온도 450°C 에서 전자빔을 조사할때에, 알루미늄이 비조사부분에 자연적으로 퇴적되어도, 알루미늄은 핵상태로 증착되었고 어떤 부분에서는 증착되지 않았다. 이것은 실리콘표면위의 수소가 가열시 제거되었고 또한 대기중에 노출될때 산화물층이 형성되었다는 사실에 기인한 것으로 생각된다.

[실시에 5]

본 실시예에서는 산소나 오존을 도입하면서 전자빔을 조사하였고, 실시예 1 및 실시예 3에서는 전자빔을 진공에서 조사하였다. 조사후에, 기판을 대기중에 노출하지 않고, 알루미늄퇴적장치에 이송하여 기판위에 알루미늄을 퇴적하였다. 특히, 이송시에, 기판을 진공박스 또는 고순도질소가 충전된 용기에 보관하였다. 고순도질소내의 수분은 -90°C 의 이슬점에 대응하였다.

전자빔조사공간내의 진공도는 산소 또는 오존의 도입전에 1×10^{-7} Torr 이하이었고, 산소 또는 오존의 도입으로 압력은 1×10^{-5} Torr 가 되었다. 전자빔의 가속전압을 1KV, 5KV, 10KV, 25KV 또는 50KV 로 조정하였다. 전자빔의 조사량은 다음과 같았다.

1×10^{12} 전자/ cm^2 , 5×10^{12} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{13} 전자/ cm^2 , 5×10^{13} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{14} 전자/ cm^2 , 5×10^{14} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{15} 전자/ cm^2 , 5×10^{15} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{16} 전자/ cm^2 , 1.5×10^{16} 전자/ cm^2 ,
 3×10^{16} 전자/ cm^2 , 5×10^{16} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{17} 전자/ cm^2 , 5×10^{17} 전자/ cm^2 ,
 1×10^{18} 전자/ cm^2 .가 얻어진다.

가속전압 및 도입가스(본 실시예에서 산소 또는 오존)와 관계없이, 하기의 결과가 얻어진다.

전자빔의 조사량이 5×10^{15} 전자/ cm^2 이상인때에는, 알루미늄은 실시예 1에서와 같이 조사영역에는 퇴적되지 않았고 비조사영역에서는 퇴적되었다. 전자빔의 조사량이 1×10^{15} 전자/ cm^2 이상 3×10^{16} 전자/ cm^2 이하인때에는, 조사영역에 알루미늄이 퇴적되지 않았지만, 전자현미경으로 알루미늄핵의 형성을 관찰할 수 있었다. 전자빔의 조사량이 3×10^{16} 전자/ cm^2 이상인때에는, 조사영역에서 알루미늄핵의 형성이 관찰되지 않았다.

[실시에 6]

알루미늄퇴적조건을 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하였다. 퇴적온도 270°C 에서, 전체압력을 0.01Torr 내지 10Torr 의 범위내에서 변경하면, 알루미늄은 실시예 1과 마찬가지로 전자빔의 조사영역에는 퇴적되지 않았고 비조사영역에는 퇴적되었다.

전체압력이 1.5Torr 이고, 퇴적온도가 200°C , 230°C , 270°C , 300°C , 350°C , 450°C 또는 470°C 인 조건하에서, 알루미늄은 전자빔의 조사영역에서는 증착되지 않았지만, 비조사영역에서는 퇴적되었다. 그러나, 470°C 에서, 얻어진 알루미늄막은 탄소로 오염되었다. X선 록킹커브의 $\frac{1}{2}$ 폭은 대략 $230^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 에서 퇴적된 알루미늄막에서 가장 작은 값을 취하였다.

[실시에7]

다음에 나타난 실리콘웨이퍼를 기판으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 내지 실시예 6 에서와 같이 동일한 실험을 행하였다.

(도전형)

n형, p형

(고유저항)

0.1 Ω cm, 1 Ω cm, 10 Ω cm, 100 Ω cm

(이들 고유저항 값은 공급자가 나타낸 공칭값이다)

(면방위)

(100)Si, (110)Si, (111)Si

11 방향으로 4° 기울어진 (100)Si,

1 방향으로 4° 기울어진 (100)Si,

11 방향으로 4° 기울어진 (111)Si,

면방위의 정밀도는 $\pm 0.5^\circ$ 이었다.

48종류의 실리콘웨이퍼(도전형 2종류 \times 고유저항 4종류 \times 면방위 6종류의 조합)에 대해서 알루미늄을 퇴적하였다. 그 결과는 실시예 1~6과 같았다.

그러나, n형 기판과 p형 기판사이에 초기성장과정에서 차이가 관찰되었다. 예를들면, 270℃에서 시각관측 한바, DMAH 공급후 1~2분내에 n형 기판에서는 알루미늄퇴적이 확인되었고, 한편 p형 기판에서는 대략 2~3분내에 알루미늄퇴적이 확인되었다.

[실시예 8]

상기 실시예 1~7에서는, 실리콘표면의 수소종결을 화학처리로 행하였다. 이에 대해서, 본 실시예에서는, 기판을 초고진공하에서 가열하였고 기판에 전자수소를 공급함으로써 실리콘표면의 수소종결을 행하였다.

실리콘기판을 하기①,②공정을 3회 반복하여 세정하였고 다음에 진공용기에 반송하였다.

① $H_2SO_4 : H_2O_2$ (1:4) 혼합물로 세정,

② 순수로 세정.

최종압력을 1×10^{-10} Torr 이하로 부여할 수 있는 진공용기에서 실리콘기판을 1000℃ 또는 1200℃로 가열하였다. 다음에, 기판을 대략 50℃로 냉각하였고 원자수소를 기판의 표면에 공급하였다. 원자수소를 도입할 때 진공용기내의 진공도는 대략 1×10^{-6} Torr 이었다.

상기 공정후에, 실시예 1~7 과 동일한 방법으로 실험을 행하였다.

실시예 1~7과 마찬가지로의 결과를 얻었다.

[실시예 9]

제1a도 내지 제1e도의 공정에서, 다음의 조건하에서 실리콘기판위에 알루미늄을 퇴적하였다.

기판은 n형(111)Si 이었고, 고유저항은 1~2 Ω cm 이었다.

실리콘기판의 표면을 다음에 나타낸 ①~④의 공정에 따라서 화학처리함으로서 제1a도에 나타난 바와 같이 수소로 종결하였다.

① $H_2SO_4 : H_2O_2$ (1:4) 혼합물로 세정,

② 순수로 세정,

③ $HF : H_2O$ (1:100)의 혼합물에 1분간 침지,

④ 순수로 10분간 세정.

다음, 기판이 대기를 통하여 반송되었고, 기판표면의 일부분 Ar^+ , H_2 , Xe , Kr , 또는 Ne 의 이온빔을 진공에서 조사하였다. 이온빔의 가속전압은 10KV 이었고, 이온빔의 조사량은 5×10^{14} 이온/ cm^2 이었다.

이온빔조사후, 기판은 대기를 통해 알루미늄퇴적장치로 반송되었다. 원료로서 수소 및 DMAH $[(CH_3)_2AlH]$ 를 사용하였다. 전체압력이 1.2Torr 이고, DMAH 부분압력이 전체압력의 1×10^{-3} 배이고, 퇴적온도가 270℃ 이고, 퇴적시간이 5분인 조건하에 알루미늄을 퇴적하였다.

그 결과는 실시예 1과 마찬가지이었다. 즉, 알루미늄은 이온빔조사영역에는 퇴적되지 않았지만, 비조사영역에는 퇴적되었다. 알루미늄막의 조성을 광전자현미경으로 평가하였다. 탄소 및 산소의 함량은 검출한계(사용된 장치에 대해 0.1%)이하인 것이 발견되었다. 알루미늄막의 결정도를 X선회절법 및 RHEED 로 평가하였고, 그 결과 막은 단결정(100) 알루미늄인 것이 발견되었다.

[실시예 10]

실시예 2와 마찬가지로, 제1a도의 공정에서 침지[③: $HF:H_2O$ (1:100)혼합물에서 1분간 침지]한후, 순수에 의한 세정시간을 0분, 1분, 5분, 10분, 20분 및 60분으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 공정을 행하였다.

상기 어느경우에도, 이온빔으로 조사된 부분에는 알루미늄이 퇴적되지 않았고, 실시예 9와 마찬가지로 이온빔으로 조사되지 않은 부분에는 알루미늄이 퇴적되었다. 그러나, 상기 어느경우에도 모든 알루미늄막이 단결정이었지만, 퇴적된 알루미늄막의 품질은 동일하지 않았다. X선회전에 의한 평가결과, 10분간 수세한 경우의 알루미늄막이 가장 작은 록킹커브의 $\frac{1}{2}$ 폭값을 나타내었고, 높은 결정성을 가진다. 가장 작은 $\frac{1}{2}$ 폭값은, 사용된 장치의 $\frac{1}{2}$ 폭의 검출하한과 거의 같은 0.2° 정도이었다.

[실시예 11]

제1b도를 공정에서 이온빔의 가속전압과 조사량을 변경한 것을 제외하고는, 실시예 9와 동일한 공정을 행하였다. 이온빔의 가속전압을 1KV, 5KV 또는 10KV 로 조정하였고, 이온빔의 조사량은 다음과 같다.

1×10^{11} 이온/cm², 5×10^{11} 이온/cm²,
 1×10^{12} 이온/cm², 5×10^{12} 이온/cm²,
 1×10^{13} 이온/cm², 5×10^{13} 이온/cm²,
 1×10^{14} 이온/cm², 5×10^{14} 이온/cm²,
 1×10^{15} 이온/cm², 5×10^{15} 이온/cm²,
 1×10^{16} 이온/cm², 5×10^{16} 이온/cm²,
 1×10^{17} 이온/cm², 5×10^{17} 이온/cm²,
 1×10^{18} 이온/cm².

가속전압에 관계없이 다음의 결과를 얻었다.

이온빔조사량이 1×10^{14} 이온/cm² 이상인 때에는, 알루미늄은 실시예 1과 같이 조사영역에는 퇴적되지 않았고, 비조사영역에서는 퇴적되었다.

[실시예 12]

실시예 3과 마찬가지로 기판가열의 가열온도조건이 가열하지 않음, 100℃, 200℃, 300℃, 400℃ 또는 450℃ 로 한 상태에서 본 실시예를 행하였다.

제2a도와 제2b도에 도시한 바와 같이, 조사된 부분에서의 알루미늄퇴적을 비조사부분에서의 알루미늄퇴적과 명확하게 구분하기 위하여, 특정한 양이상의 이온빔을 실시예 11에 나타낸 바와 같이 조사하지 않으면 안되었다. 이 조사량은 임계이온빔의 조사량으로 칭한다. 실시예 11에서는, 임계이온빔의 조사량은 대략 1×10^{14} 이온/cm² 이상이였다. 기판을 가열하면서 이온빔을 조사할 경우, 임계이온빔의 조사량은 낮게 되었다.

기판온도 200℃에서 이온빔을 조사한 때에, 임계이온빔의 조사량은 대략 5×10^{12} 이온/cm² 이였다.

기판온도 400℃에서, 임계이온빔조사량은 대략 5×10^{12} 이온/cm² 이였고, 비조사부분에 퇴적된 알루미늄막의 품질은 저하하였고, 알루미늄이 단결정이고 어떤 경우에는 알루미늄이 다결정인 경우에도, X선의 록킹 커브의 1/2폭값은 감소되었다.

기판온도 450℃에서 이온빔을 조사한때에, 알루미늄이 비조사부분에 자연적으로 퇴적되었다하여도, 알루미늄은 핵상태로 증착되었고 어떤 부분에서는 증착되지 않았다. 이것은 실리콘표면위의 수소가 가열시에 제거되었고 또한 대기중에 노출된때에 산화물층이 형성되었다는 사실에 기인한 것으로 생각된다.

[실시예 13]

본 실시예에서는 산소나 오존을 도입하면서 이온빔을 조사하였고, 실시예 9 및 실시예 11에서는 이온빔을 진공에서 조사하였다. 조사후에, 기판을 대기중에 노출하지 않고 알루미늄퇴적장치에 이송하여 기판위에 알루미늄을 퇴적하였다. 특히, 이송시에 기판을 진공박스 또는 고순도질소가 충전된 용기에 보관하였다. 고순도질소내의 수분은 -90℃의 이슬점에 대응하였다.

이온빔조사공간내의 진공도는 산소 또는 오존의 도입전에 1×10^{-7} Torr 이하이였고, 산소 또는 오존의 도입으로 압력은 1×10^{-5} Torr 가 되었다. 이온빔의 가속전압을 1KV, 5KV, 10KV, 25KV 또는 50KV 로 조정하였다. 이온빔의 조사량은 다음과 같았다.

1×10^{11} 이온/cm², 5×10^{11} 이온/cm²,
 1×10^{12} 이온/cm², 5×10^{12} 이온/cm²,
 1×10^{13} 이온/cm², 5×10^{13} 이온/cm²,
 1×10^{14} 이온/cm², 5×10^{14} 이온/cm²,
 1×10^{15} 이온/cm², 5×10^{15} 이온/cm²,
 1×10^{16} 이온/cm², 5×10^{16} 이온/cm²,
 1×10^{17} 이온/cm², 5×10^{17} 이온/cm²,
 1×10^{18} 이온/cm².

가속전압 및 도입가스(본 실시예에서 산소 또는 오존)와 관계없이, 이온빔의 조사량이 5×10^{14} 이온/cm² 이

상인때에는, 알루미늄은 실시예 9에서와 같이 조사영역에는 퇴적되지 않았고 비조사영역에서는 퇴적되었다.

[실시예 14]

알루미늄퇴적조건을 변경한 것을 제외하고는 실시예 9과 동일하였다. 퇴적온도 270℃에서, 전체압력을 0.01Torr 내지 10Torr 의 범위내에서 변경하면, 알루미늄은 실시예 9와 마찬가지로 이온빔의 조사영역에는 퇴적되지 않았고 비조사영역에는 퇴적되었다.

전체압력이 1.5Torr 이고, 퇴적온도가 200℃, 230℃, 270℃, 300℃, 350℃, 450℃ 또는 470℃ 인 조건하에서, 알루미늄은 이온빔의 조사영역에서는 퇴적되지 않았지만, 비조사영역에서는 퇴적되었다. 그러나, 470℃에서, 얻어진 알루미늄막은 탄소로 오염되었다. X선 록킹커브의 1/2폭은 대략 230℃~350℃에서 퇴적된 알루미늄막에서 가장 작은 값을 취하였다.

[실시예 15]

다음에 나타낸 실리콘웨이퍼를 기판으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 9 내지 실시예 6 에서와 같이 동일한 실험을 행하였다.

(도전형)

n형, p형

(고유저항)

0.1Ωcm, 1Ωcm, 10Ωcm, 100Ωcm

(이들 고유저항 값은 공급자가 나타낸 공칭값이다)

(면방위)

(100)Si, (110)Si, (111)Si

11 방향으로 4° 기울어진 (100)Si,

1 방향으로 4° 기울어진 (100)Si,

11 방향으로 4° 기울어진 (111)Si,

면방위의 정밀도는 ±0.5° 이었다.

48종류의 실리콘웨이퍼(도전형 2종류 × 고유저항 4종류 × 면방위 6종류의 조합)에 대해서 알루미늄을 퇴적하였다. 그 결과는 실시예 9~14과 같았다.

그러나, n형 기판과 p형 기판사이에 초기성장과정에서 차이가 관찰되었다. 예를들면, 270℃에서 시각관측 한바, DMAH 공급후 1~2분내에 n형 기판에서는 알루미늄퇴적이 확인되었고, 한편 p형 기판에서는 대략 2~3분내에 알루미늄퇴적이 확인되었다.

[실시예 16]

상기 실시예 9~15에서는, 실리콘표면의 수소종결을 화학처리로 행하였다. 이에 대해서, 본 실시예에서는, 기판을 초고진공하에서 가열하였고 기판에 원자수소를 공급함으로써 실리콘표면의 수소종결을 행하였다.

실리콘기판을 하기①,②공정을 3회 반복하여 세정하였고 다음에 진공용기에 반송하였다.

① H₂SO₄ : H₂O₂ (1:4) 혼합물로 세정,

② 순수로 세정.

최종압력을 1×10^{-10} Torr 이하로 부여할 수 있는 진공용기에서, 실리콘기판을 1000℃ 또는 1200℃로 가열하였다. 다음에, 기판을 대략 50℃로 냉각하였고 원자수소를 기판의 표면에 공급하였다. 원자수소를 도입할 때 진공용기내의 진공도는 대략 1×10^{-6} Torr 이었다.

상기 공정후에, 실시예 9~15와 동일한 방법으로 실험을 행하였다.

실시예 9~15과 마찬가지로의 결과를 얻었다.

[실시예 17]

제1a도 내지 제1e도의 공정에서, 다음의 조건하에서 실리콘기판위에 알루미늄을 퇴적하였다.

기판은 n형(111)Si 이었고, 고유저항은 1~2Ωcm 이었다.

실리콘기판의 표면을 다음에 나타낸 ①~④의 공정에 따라서 화학처리함으로써 제1a도에 나타난 바와 같이 수소로 종결하였다.

① H₂SO₄ : H₂O₂ (1:4) 혼합물로 세정,

② 순수로 세정,

③ HF : H₂O (1:100)의 혼합물에 1분간 침지,

④ 순수로 10분간 세정.

다음, 기판이 대기를 통하여 반송되었고, 기판표면의 일부분 O_2^+ , O^- 의 이온빔을 진공에서 조사하였다. 이 이온빔의 가속전압은 10KV 이었고, 이온빔의 조사량은 1×10^{14} 이온/cm² 이었다.

이온빔조사후, 기판은 대기를 통하여 알루미늄퇴적장치로 반송되었다. 원료로서 수소 및 DMAH [(CH₃)₂AlH]를 사용하였다. 전체압력이 1.2Torr 이고, DMAH 부분압력이 전체압력의 1×10^{-3} 배이고, 퇴적온도가 270℃ 이고, 퇴적시간이 5분인 조건하에 알루미늄을 퇴적하였다.

그 결과는 실시예 1과 마찬가지로이었다. 즉, 알루미늄은 이온빔조사영역에는 퇴적되지 않았지만, 비조사영역에는 퇴적되었다. 알루미늄막의 조성을 광전자현미경으로 평가하였다. 탄소 및 산소의 함량은 검출한계(사용된 장치에 대해 0.1%)이하인 것이 발견되었다. 알루미늄막의 결정도를 X선회절법 및 RHEED 로 평가하였고, 그 결과 막은 단결정(100) 알루미늄인 것이 발견되었다.

기판을 O_2^+ 이온빔 또는 O^- 이온빔으로 조사한 후 대기중에 노출하지 않고 알루미늄퇴적장치로 운송한 경우에도, 대기중에 노출했을때의 결과와 같은 결과를 얻었다.

[실시예 18]

실시예 2와 마찬가지로, 제1a도의 공정에서 침지[③: HF:H₂O(1:100)혼합물에서 1분간 침지]한후, 순수에 의한 세정시간을 0분, 1분, 5분, 10분, 20분 및 60분으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 17와 동일한 공정을 행하였다.

상기 어느경우에도, O_2^+ 또는 O^- 이온빔으로 조사된 부분에는 알루미늄이 퇴적되지 않았고, 실시예 9와 마찬가지로 이온빔으로 조사되지 않은 부분에는 알루미늄이 퇴적되었다. 그러나, 상기 어느경우에도 모든 알루미늄막이 단결정이었지만, 퇴적된 알루미늄막의 품질은 동일하지 않았다. X선회전에 의한 평가결과, 10분간 수세한 경우의 알루미늄막이 가장 작은 록킹커브의 1/2폭값을 나타내었고, 높은 결정성을 가진다. 가장 적은 1/2폭값은, 사용된 장치의 1/2폭의 검출하한과 거의 같은 0.2° 정도이었다.

[실시예 19]

제1b도를 공정에서 이온빔의 가속전압과 조사량을 변경한 것을 제외하고는, 실시예 17과 동일한 공정으로 행하였다. O_2^+ 또는 O^- 이온빔의 가속전압을 1KV, 5KV 또는 10KV 로 조정하였고, 이온빔의 조사량은 다음과 같다.

1×10^{11} 이온/cm², 5×10^{11} 이온/cm²,

1×10^{12} 이온/cm², 5×10^{12} 이온/cm²,

1×10^{13} 이온/cm², 5×10^{13} 이온/cm²,

1×10^{14} 이온/cm², 5×10^{14} 이온/cm²,

1×10^{15} 이온/cm², 5×10^{15} 이온/cm²,

1×10^{16} 이온/cm², 5×10^{16} 이온/cm²,

1×10^{17} 이온/cm², 5×10^{17} 이온/cm²,

1×10^{18} 이온/cm².

가속전압에 관계없이 다음의 결과를 얻었다.

이온빔조사량이 5×10^{13} 이온/cm² 이상인때에는, 알루미늄은 실시예 17과 같이 조사영역에는 퇴적되지 않았고, 비조사영역에서는 퇴적되었다.

[실시예 20]

실시예 17과 동일한 공정을 행하나, 기판가열의 가열온도조건이 가열하지 않음, 100℃, 200℃, 300℃, 400℃ 또는 450℃ 로 한 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 공정을 행하였다.

제2a도와 제2b도에 도시한 바와 같이, 조사된 부분에서의 알루미늄퇴적을 비조사부분에서의 알루미늄퇴적과 명확하게 구분하기 위하여, 특정한 양이상의 이온빔을 실시예 19에 나타낸 바와 같이 조사하지 않으면 안되었다. 이 조사량은 임계이온빔의 조사량으로 칭한다. 실시예 19에서는, 임계이온빔을 조사량은 대략 5×10^{13} 이온/cm² 이상이었다. 기판을 가열하면서 이온빔을 조사할 경우, 임계이온빔의 조사량은 낮게 되었다.

기판온도 200℃에서 이온빔을 조사한 때에, 임계이온빔의 조사량은 대략 1×10^{12} 이온/cm² 이었다.

기판온도 400℃에서, 임계이온빔조사량은 대략 1×10^{12} 이온/cm² 이었고, 비조사부분에 퇴적된 알루미늄막의 품질은 저하하였고, 알루미늄이 단결정이고 어떤 경우에는 알루미늄이 다결정인 경우에도, X선의 록킹커브의 1/2폭값은 감소되었다.

기판온도 450℃에서 이온빔을 조사한때에, 알루미늄이 비조사부분에 자연적으로 퇴적되었다하여도, 알루미늄은 핵상태로 증착되었고 어떤 부분에서는 증착되지 않았다. 이것은 실리콘표면위의 수소가 가열시 제

거되었고 또한 대기중에 노출된때에 산화물층이 형성되었다는 사실에 기인한 것으로 생각된다.

[실시에 21]

알루미늄퇴적조건을 변경한 것을 제외하고는 실시예 17과 동일하였다. 퇴적온도 270℃에서, 전체압력을 0.01Torr 내지 10Torr 의 범위내에서 변경하면, 알루미늄은 실시예 17과 마찬가지로 이온빔조사영역에는 퇴적되지 않았고 비조사영역에는 퇴적되었다.

전체압력이 1.5Torr 이고, 퇴적온도가 200℃, 230℃, 270℃, 300℃, 350℃, 450℃ 또는 470℃ 인 조건하에서, 알루미늄은 이온빔조사영역에서는 퇴적되지 않았으나, 비조사영역에서는 퇴적되었다. 그러나, 470℃에서, 얻어진 알루미늄막은 탄소로 오염되었다. X선 록킹커브의 1/2폭은 대략 230℃~350℃에서 퇴적된 알루미늄막에서 가장 작은 값을 취하였다.

[실시에 22]

다음에 나타난 실리콘웨이퍼를 기판으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 17내지 실시예 21 과 같은 실험을 행하였다.

(도전형)

n형, p형

(고유저항)

0.1Ω cm, 1Ω cm, 10Ω cm, 100Ω cm

(이들 고유저항 값은 공급자가 나타낸 공칭값이다)

(면방위)

(100)Si, (110)Si, (111)Si

(011) 방향으로 4° 기울어진 (100)Si,

(001) 방향으로 4° 기울어진 (100)Si,

(011) 방향으로 4° 기울어진 (111)Si,

면방위의 정밀도는 ±0.5° 이었다.

48종류의 실리콘웨이퍼(도전형 2종류 × 고유저항 4종류 × 면방위 6종류의 조합)에 대해서 알루미늄을 퇴적하였다. 그 결과는 실시예 17~21과 같았다.

그러나, n형 기판과 p형 기판사이에서 초기성장과정에서 차이가 관찰되었다. 예를들면, 270℃에서 시각관측한바, DMAH 공급후 1~2분내에 n형 기판에서는 알루미늄퇴적이 확인되었고, 한편 p형 기판에서는 대략 2~3분내에 알루미늄퇴적이 확인되었다.

[실시에 23]

상기 실시예 17~22에서는, 실리콘표면의 수소종결을 화학처리로 행하였다. 이에 대해서, 본 실시예에서는, 기판을 초고진공하에서 가열하였고 기판에 원자수소를 공급함으로써 실리콘표면의 수소종결을 행하였다.

실리콘기판을 하기①,②공정을 3회 반복하여 세정하였고 다음에 진공용기에 반송하였다.

① H₂SO₄ : H₂O₂ (1:4) 혼합물로 세정,

② 순수로 세정.

최종압력을 1×10^{-10} Torr 이하로 부여할 수 있는 진공용기에서, 실리콘기판을 1000℃ 또는 1200℃로 가열하였다. 다음에, 기판을 대략 50℃로 냉각하였고 원자수소를 기판의 표면에 공급하였다. 원자수소를 도입할 때 진공용기내의 진공도는 대략 1×10^{-6} Torr 이었다.

상기 공정후에, 실시예 17~22 와 동일한 방법으로 실험을 행하였다.

실시예 17~22과 마찬가지로의 결과를 얻었다.

상기한 바와 같이, 본 발명은, 기판의 표면을 수소원자로 종결하도록 기판의 표면을 처리하는 공정과, 수소원자가 부여된 표면처리를 행한 기판표면을 에너지선으로 선택적으로 조사하고, 이에 의해 기판의 표면상에 조사영역과 비조사영역을 형성하는 공정과, 비조사영역에 선택적으로 박막을 형성하는 공정으로 이루어지는 박막형성방법을 제공한다.

따라서, 본 발명에 의해 예를들면 0.1μm 이하의 미세폭으로 금속박막이나 반도체박막을 퇴적할 수 있다. 표면처리는 불산으로 간단히 행할 수 있다. 에너지선으로서 전자빔이나 이온빔을 사용하여 수소원자를 효율적으로 제거한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기판의 표면에 수소원자를 부여하기 위해 기판의 표면을 처리하는 공정과; (b) 기판의 표면에 조사영역과 비조사영역을 형성하기 위해 기판의 표면을 에너지선으로 선택적으로 조사하는 공정과; (c) 조사영역을

산화하기 위해 기판의 표면을 산화분위기에 노출하는 공정과; (d) 화학기상퇴적법(CVD)에 의해 비조사영역위에 박막을 선택적으로 형성하는 공정으로 이루어짐으로써, 기판위에 박막을 형성하는 박막형성방법에 있어서, 상기 기판의 표면은 Si로 형성되어 있고, 상기 화학기상퇴적법은 알킬알루미늄하이드라이드와 수소로 행하는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 표면처리를 불산으로 행하는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 에너지선이 전자빔 또는 이온빔인 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 기판은 반도체기판인 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 알킬알루미늄하이드라이드는 디메틸알루미늄하이드라이드인 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 에너지선은 산소이온빔인 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

청구항 7

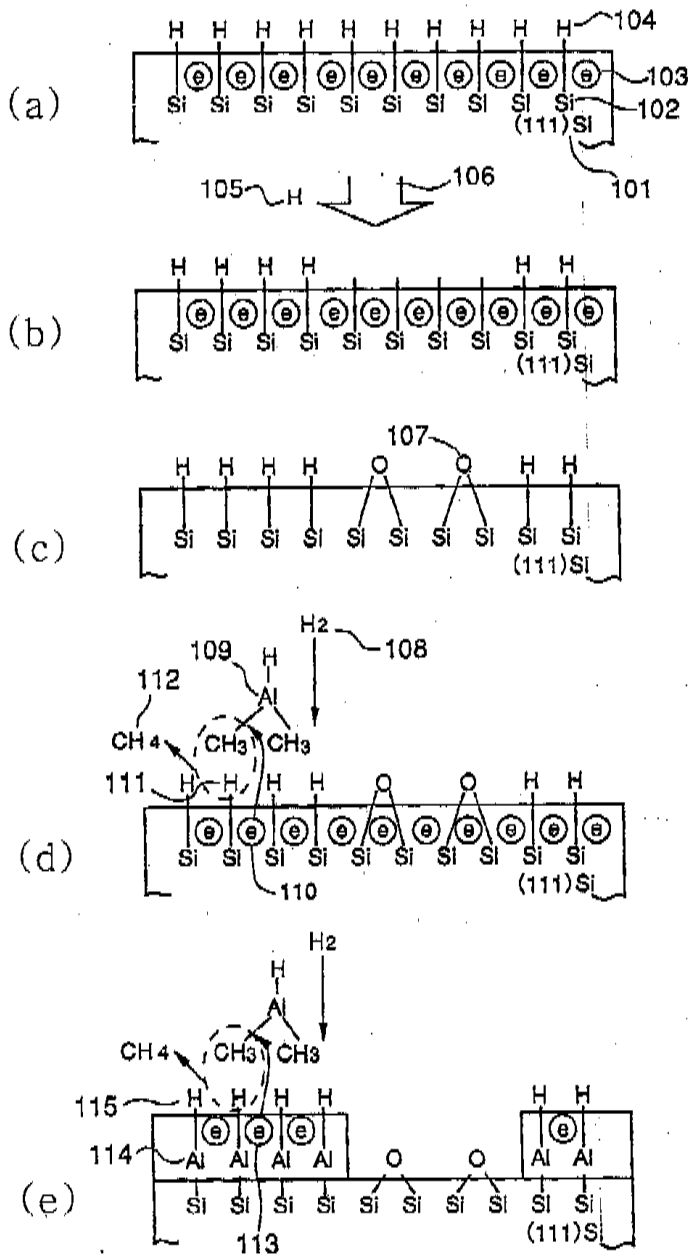
제1항에 있어서, 공정(b)와 공정(c)는 산화분위기에서 에너지빔의 조사를 행함으로써 행해지는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

청구항 8

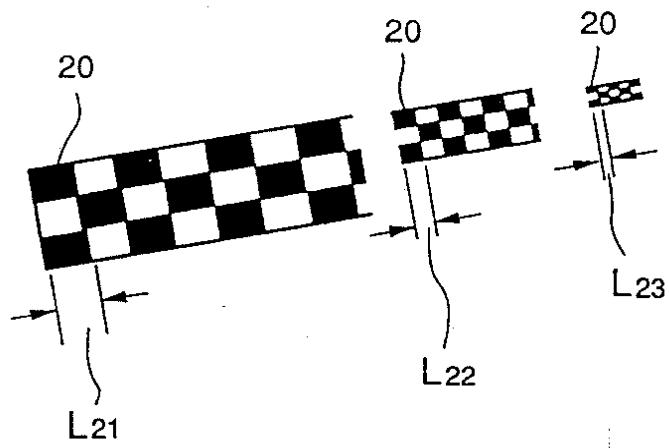
제1항에 있어서, 산화분위기는 대기중의 산소, 오존, 수분으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막형성방법.

도면

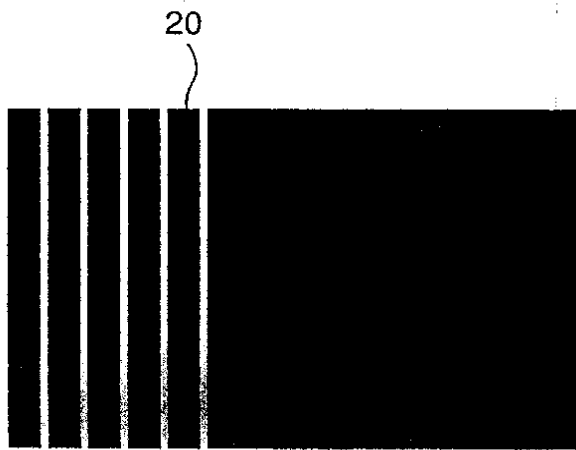
도면1



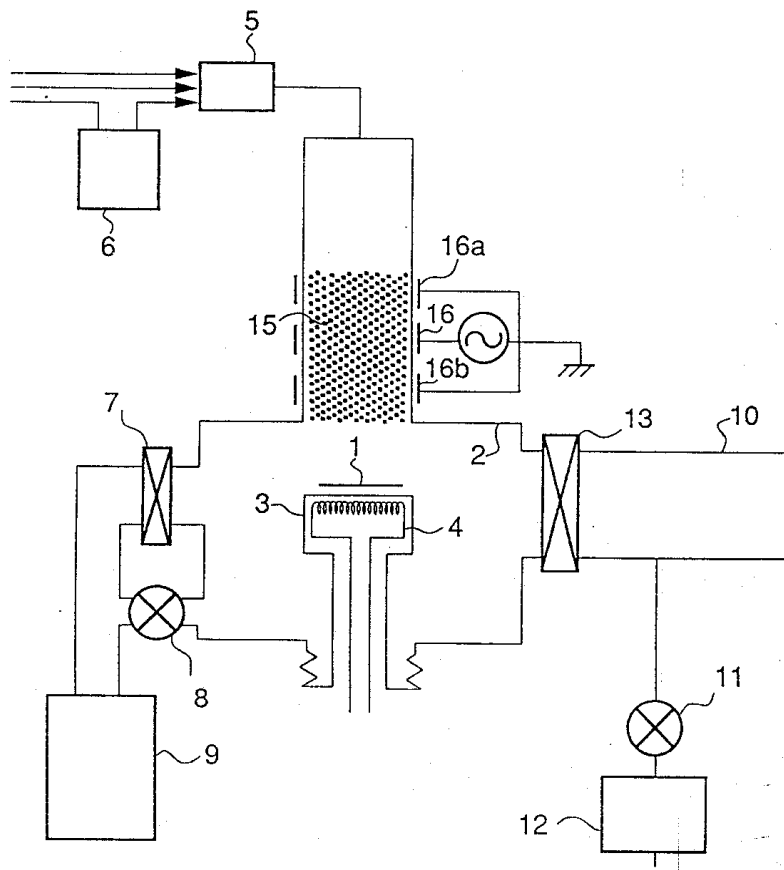
도면2a



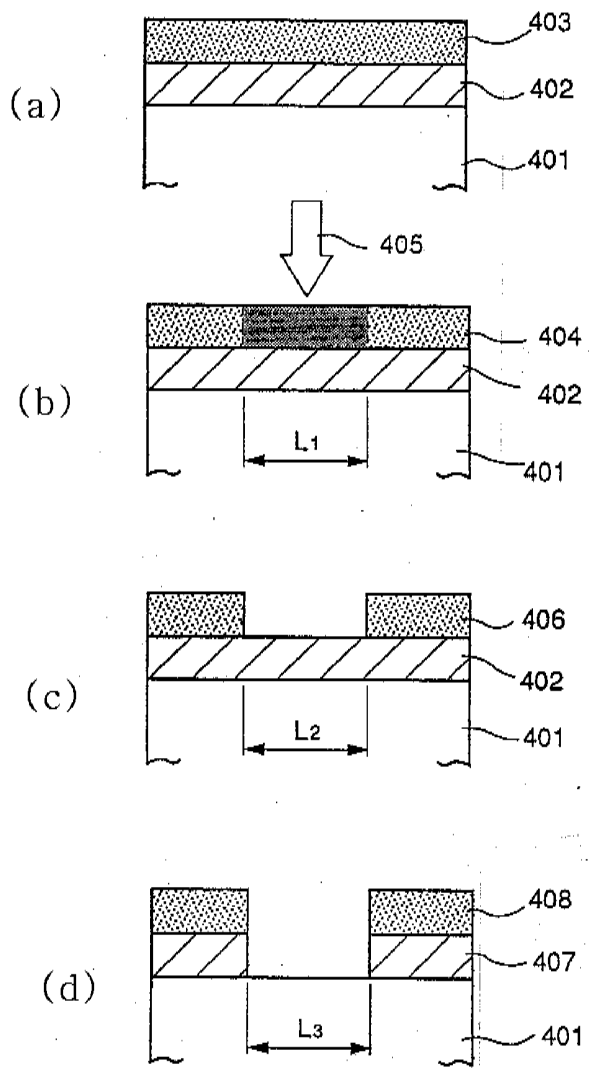
도면2b



도면3



도면4



도면5

